Ueber

o-Nitrobenzyl-α-naphtylamin

und

o-Nitrobenzyl-β-naphtylamin

und einige Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Königl. bayr. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Friedrich Brand
aus Wiesbaden.

Erlangen, 1893.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Prof. Dr. Otto Fischer.

Seinem hochverehrten Lehrchef

Herrn Hofapotheker Franz Gros

in Darmstadt

aus Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Ueber

o-Nitrobenzyl-α- u. β-naphthylamin

und einige Derivate derselben.

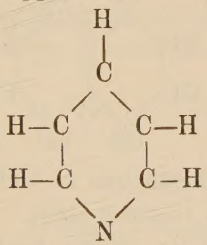
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0187

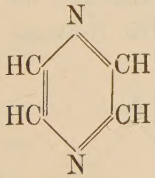
Einleitung.

Im Laufe der Zeit ist eine ganze Reihe von Verbindungen dargestellt worden, welche in der ringförmigen Bindung des Benzolkerns an Stelle einzelner Methingruppen Stickstoffatome enthalten.

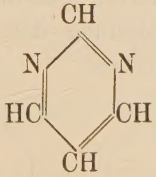
So können wir z. B. das Pyridin als ein Benzol ansehen, in welchem eine CHgruppe durch Stickstoff vertreten ist.



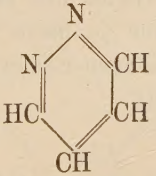
Ist nun im Pyridin abermals eine CHgruppe durch Stickstoff ersetzt, so kommen wir zu einer Klasse von Körpern, welche einen sechsgliedrigen Ring enthalten, gebildet aus vier C- und zwei N-atomen. Sie werden als Diazine und zwar, je nach der Stellung der N-atome als:



Paradiazin od. Pyrazin



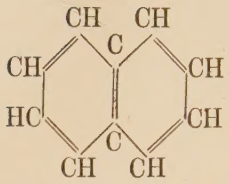
Metadiazin Pyrmidin



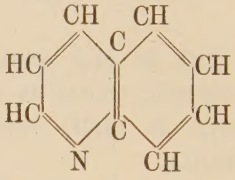
Orthodiazin Pyridazin

bezeichnet.

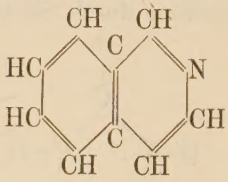
Ebenso liegen die Verhältnisse, wenn wir von einem condensierten Benzolkern z. B. dem Naphtalin ausgehen.



Ersetzen wir in diesem eine der CHgruppen durch Stickstoff, so resultiert das Chinolin



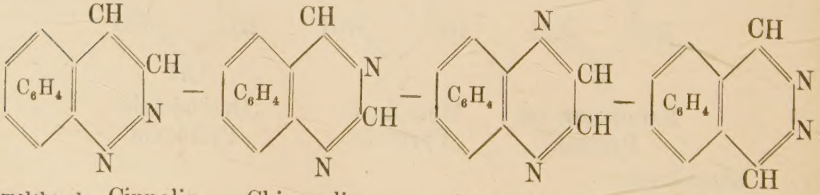
oder das mit diesem isomere Isochinolin



in welchem das Stickstoffatom in Metastellung zu einem der beiden gemeinsamen C-atome steht.

Denken wir uns in diesem Isochinolin nun wiederum noch eine der CHgruppen durch Stickstoff ersetzt, so kommen wir zu einer Gruppe von Körpern, welche neben dem Benzolkern auch den Diazinkern enthalten und als Benzodiazine bezeichnet werden.

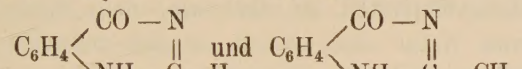
Gleich den angeführten Diazinen existieren die Benzodiazine je nach der Stellung der beiden N-atome in verschiedenen isomeren Formen.



welche als: Cinnolin, Chinazolin, Chinoxalin, Phtalazin bezeichnet worden sind.

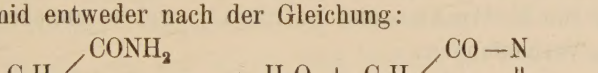
Da nun in der vorliegenden Arbeit einige Chinazoline näher beschrieben sind, so wird diese Form im folgenden einer eingehenderen Betrachtung unterzogen werden.

Zuerst wurden Basen vom Typus des Chinazolins von A. Weddige[1]) dargestellt, welcher Forscher auch die Bezeichnung „Chinazoline“ vorgeschlagen hat. Er ging dabei zunächst von den Acetyl- und Formylverbindungen des o-Amidobenzamids aus und stellte fest, dass beim Schmelzen dieser beiden Körper der Wasserstoff des Amids mit dem Sauerstoff des Säureradikals austritt, und somit die Constitution dieser Anhydride durch die Formeln:

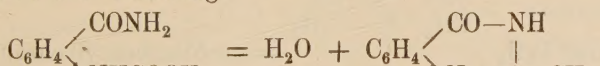


ausgedrückt werden kann.

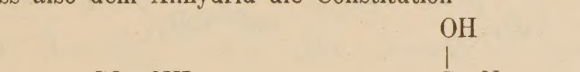
Da nun die Wasserabspaltung aus dem Acetyl o-amidobenzamid entweder nach der Gleichung:



oder nach der Gleichung:



stattfinden kann, so beweist Weddige[2]) auf umständlichem Wege, dass die letztere von beiden Formeln die richtige ist, dass also dem Anhydrid die Constitution



zukommt und dasselbe als Methyloxychinazolin bezeichnet werden kann.

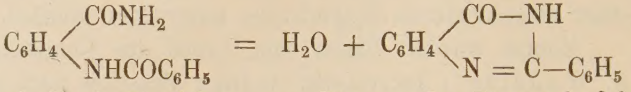
Genau so wie das Acetyl- und Formyl-o-amidobenzamid verhält sich das Benzoyl-o-amidobenzamid, aus welchem

---

1) Weddige Journ. für pract. Chem. Bd. 31. 124 und Bd. 36. 141.

2) Weddige Journ. f. pract. Chem. 36. 141.

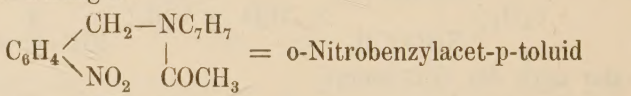
Körner[1]) in der Hitze durch Wasserabspaltung Phenyloxychinazolin erhielt:



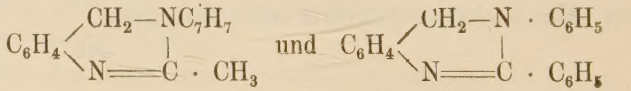
Auch durch Einwirkung von Säuren oder Säureanhydriden auf o-Amidobenzylamin und dessen Homologe ist versucht worden, Chinazoline darzustellen. Ausgeführt wurden solche Versuche von St. v. Niementowski[2]), blieben aber ohne Resultat.

Betrachten wir nun die Vorgänge bei der Reduktion von o-Nitrobenzylderivaten, so sehen wir, dass diese ganz verschiedener Natur sind, indem sie sich teilweise direkt zu Chinazolinen, teilweise aber nur zu o-Amidobenzylderivaten reduzieren lassen.

Die ersten Mitteilungen über solche Vorgänge haben wir von Lellmann und Stickel[3]), welche angeben, dass die Verbindungen:



bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Anhydrobasen von den Formeln:



übergehen.

Söderbaum und Widmann[4]) haben nachher festgestellt, dass die Angaben von Lellmann und Stickel nicht richtig waren, sondern dass vielmehr das o-Nitrobenzylacet-p-toluid, unter Abspaltung der Acetylgruppe, in o-Amido-

---

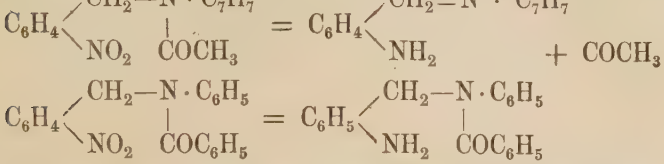
1) Körner Journ. f. pract. Chem. 36. 155.

2) St. v. Niementowski Journ. f. pract. Chemie 40. 1.

3) Lellmann u. Stickel Ber. 19. 1604.

4) Söderbaum u. Widmann Ber. 23. 2187.

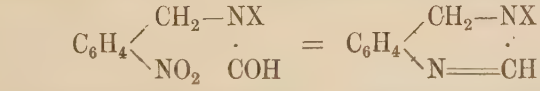
benzyl-p-toluidin und dass das o-Nitrobenzylbenzanilid in o-Amidobenzylbenzanilid übergegangen war:



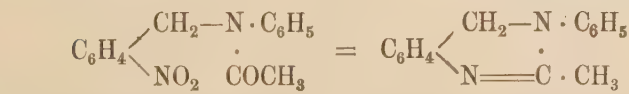
Ebenso verhalten sich, wie Gabriel und Jansen[1]) gezeigt haben, das o-Nitrobenzylacetamid und das o-Nitrobenzylacetformamid, während nach Angabe derselben Forscher das o-Nitrobenzylformamid bei der Reduktion direkt in Dihydrochinazolin übergeht.

Dem letztgenannten o-Nitrobenzylderivat ganz analog verhalten sich nach Paal und Busch[2]) und Paal und Krecke[3]) sowohl o-Nitrobenzylformanilid als auch o-Nitrobenzyl o- und p-formotoluid und o-Nitrobenzylacetanilid.

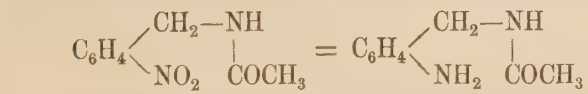
Daraus geht also hervor, dass Bildung von Dihydrochinazolinen bei der Reduktion aller Formylverbindungen stattfindet, dass aber von den Acetyl und Benzoylderivaten nur das o-Nitrobenzylacetanilid Dihydrobase liefert, während die übrigen nur zu den Amidoderivaten reduziert werden:



o-Nitrobenzylformanilid (toluid) — Phenyldihydrochinazolin. (Tolyl)



o-Nitrobenzylacetanilid — Phenylmethyldihydrochinazolin



o-Nitrobenzylacetamid = o-Amidobenzylacetamid.

---

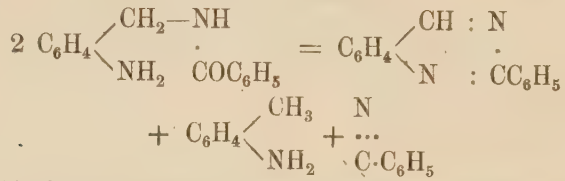
1) Gabriel und Jansen Ber. 23. 2807 u. 24. 3091.

2) C. Paal und M. Busch Ber. 22. 2683.

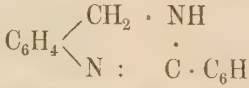
3) C. Paal und Fr. Krecke Ber. 23. 2634 u. 24. 3049.

Um nun bei den Körpern, welche bei der Reduktion nur in die betreffenden Amidobasen verwandelt werden, zu Chinazolinen zu gelangen, müssen die Amidokörper condensiert werden, d. h. es muss Wasser aus ihnen abgespalten werden, was auch von einigen Forschern ausgeführt worden ist.

So unterwarfen Gabriel und Jansen[1]) das o-Amidobenzylbenzamid der Destillation und erhielten neben Phenylchinazolin Benzonitril und o-Toluidin:

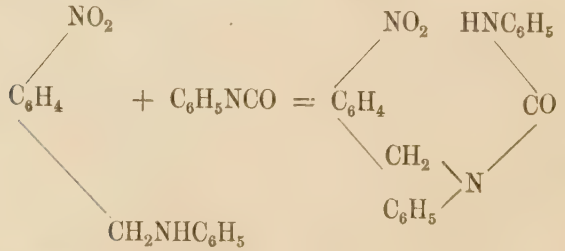


Als Wolff[2]) später das o-Amidobenzylbenzamid nicht der Destillation unterwarf, sondern nur, so lange als Wasser entwich, auf 250° erhitzte, erhielt er Dihydrophenylchinazolin



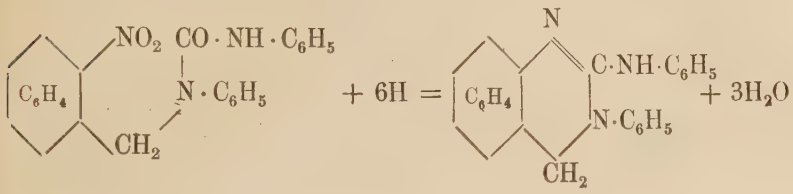
Andere Darstellungsweisen für Chinazoline sind von verschiedenen Forschern versucht worden.

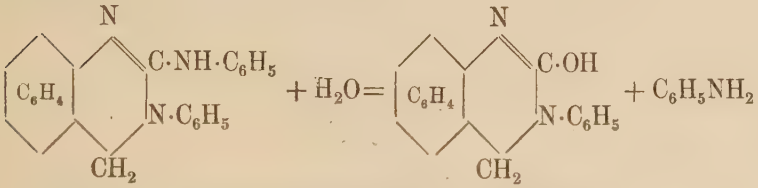
C. Paal und A. Bodewig[3]) liessen, um zu Phenylamidophenyldihydrochinazolin zu gelangen, auf o-Nitrobenzylanilin Phenylcyanat einwirken, wobei sie o-Nitrobenzyldiphenylharnstoff erhielten.



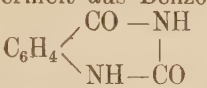
1) Gabriel u. Jansen Ber. 23. 2807.
2) C. Wolff Ber. 25. 3030.
3) C. Paal u. A. Bodewig Ber. 24. 1157.

Dieser liess sich aber nicht in das erwartete Anilidochinazolin überführen, sondern lieferte, nachdem das Chinazolin vorübergehend gebildet war, durch Wasseraufnahme die Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O$ und Anilin nach folgenden Gleichungen:

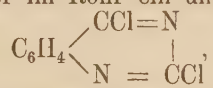




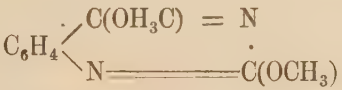
Wilh. Abt[1]) erhielt aus Benzoylenharnstoff



und aus dessen Monomethylderivat durch Erhitzen mit Fünffach-Chlorphosphor im Rohr ein und dasselbe Dichlorid

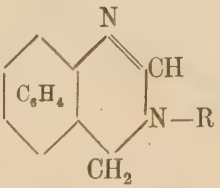


welches als Dichlorchinazolin aufzufassen ist, und mit Methylalcoholnatron in den isomeren Dimethyläther des Dioxychinazolins



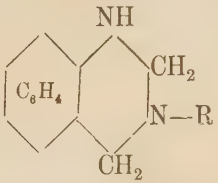
umgesetzt wird.

Lässt man nun auf Dihydrochinazoline von der allgemeinen Formel:

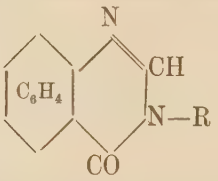


1) Wilh. Abt Journ. f. pract. Chem. 39. 140.

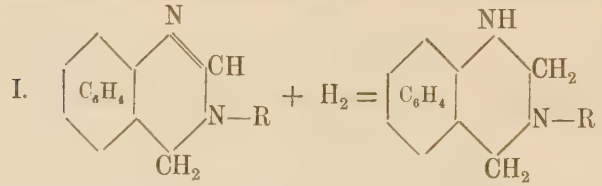
Wasserstoff in statu nascendi einwirken, so erhält man nach C. Paal und M. Busch[1]) Tetrahydrochinazoline von der Formel:

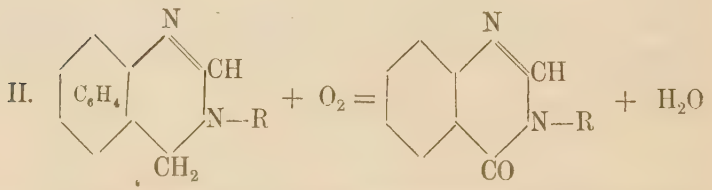


Unterzieht man sie aber der Oxydation, so resultieren, wie dieselben Forscher zuerst gezeigt haben, Ketochinazoline



Die Reaktionen, nach denen die beiden Prozesse verlaufen, lassen sich folgendermassen veranschaulichen:





Die Condensation der Amidobenzylamine hat M. Busch in der Weise bewerkstelligt, dass er dieselben mit Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler kochte, oder die Basen in ätherischer Lösung mit Phosgen behandelte, wobei der genannte Forscher im ersten Fall Thiochinazoline, im letzten Ketochinazoline erhielt.

---

1) C. Paal und M. Busch Ber. 22. 2683.

I. $C_6H_4\begin{cases}NH_2 \\ CH_2\cdot N\cdot R\end{cases}H + CS_2 = C_6H_4\begin{cases}NH-CS \\ CH_2-N\cdot R\end{cases} + H_2S$

II. $C_6H_4\begin{cases}NH_2 \\ CH_2\cdot N\cdot R\end{cases}H + COCl_2 = C_6H_4\begin{cases}NH-CO \\ CH_2-N\cdot R\end{cases} + 2HCl.$

Anschliessend an diese Reaktionen sind nun in der vorliegenden Arbeit einige analoge ausgeführt worden, welche zu Tetrahydrochinazolinen der Naphtalinreihe führten. Diese sollen nun im folgenden neben einer Anzahl von sonstigen Abkömmlingen des o-Nitrobenzyl-α- und β-naphtylamins näher beschrieben werden.

Spezieller Teil.

Ueber

o-Nitrobenzyl-α-naphtylamin.

o-Nitrobenzyl-α-naphtylamin.

Dieser Körper, welcher zuerst von C. Paal und C. Stolberg dargestellt und untersucht worden war, diente als Ausgangsprodukt.

Zu seiner Darstellung wurde 1 mol. o-Nitrobenzylchlorid mit 2 mol. α-Naphtylamin, beide in concentrierter alkoholischer Lösung, am Rückflusskühler 4 bis 5 Stunden gekocht, wobei sich Krystalle von salzaurem α-Naphtylamin ausschieden. Dieses wurde, nach Zugabe von etwas Salzsäure, mit lauwarmem Wasser ausgezogen und dann die ganze Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, von welchem das Condensationsprodukt aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde alsdann mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Aether zum grössten Teil abdestilliert und der Rest in einer Schale verdunsten lassen; dabei schied sich neben einigem braunen Oel das neue Produkt in braunen Krystallen aus. Dieselben wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und stellten in reinem Zustande schöne, hellgelbe, glänzende, derbe Nadeln dar.

Aus dieser Base wurde das

Salzsaure o-Nitrobenzyl-α-naphtylamin

durch Erwärmen mit einer zur Lösung eben zureichenden Menge Alkohol und Zugabe von Salzsäure dargestellt. Dabei wird die dunkle, alkoholische Lösung hellgelb und beim Erkalten krystallisiert das Salz, welches ebenfalls von C. Paal und C. Stolberg schon dargestellt worden, in weissen Nadeln aus.

Zur Ueberführung dieses Salzes in

o-Amidobenzyl-α-naphtylamin

wurden 5 gr desselben in 75 gr Eisessig gelöst und nun, nach Zugabe von wenig Alkohol, die dreifache Gewichtsmenge Zinkstaub in ganz kleinen Portionen eingetragen. Während dieser Operation wurde die Temperatur durch Kühlung mit Eis auf 10 bis 18° erhalten. Nachdem dies im Zeitraum von mindestens einer Stunde geschehen war, wurde die ganze Flüssigkeit noch ungefähr eine Stunde stehen lassen, alsdann abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Nun wurde das Reduktionsprodukt durch langsame Zugabe von Wasser abgeschieden.

Hat man langsam und bei der richtigen Temperatur gearbeitet, so scheidet sich dasselbe gleich in schönen, fast weissen Krystallblättchen ab.

Ich habe dabei die Erfahrung gemacht, dass das Produkt um so schöner wurde, je langsamer und je kälter ich arbeitete. So wurde die Base am schönsten erhalten, wenn die Reduktion bei 0 bis + 5° stattgefunden.

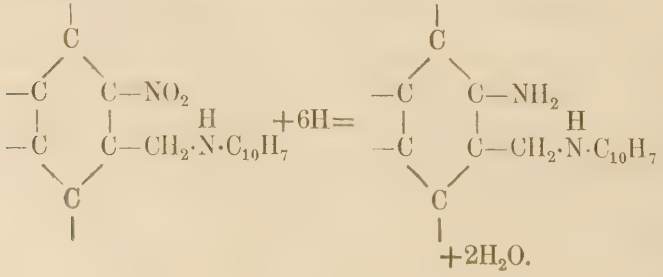
Das durch Wasser abgeschiedene Produkt wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und stellt in reinem Zustande weisse, etwas ins Rötliche spielende, glänzende Krystallblättchen dar, deren Schmelzpunkt bei 134° liegt.

Sie sind leicht löslich in Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und schwer in Ligroin und Aether.

Die Lösungen in Alkohol, Ligroin und Aether zeigen blaurote Fluorescenz.

Die Ausbeute betrug 60 bis 70 % der theoretischen.

Der Prozess lässt sich durch folgenden Gleichung veranschaulichen



Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

Angewandt wurden für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1940 Substanz, welche 0,5846 gr Kohlensäure und 0,1150 gr Wasser lieferten.

Für die Stickstoffbestimmung:

0,1621 gr Substanz, welche bei 13° und 739 mm Barometerstand 16,0 ccm Stickstoff ergaben.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2$	Gefunden
C 82,26	82,17 %.
H 6,45	6,57 %.
N 11,12	11,33 %.

Salzsaures o-Amidobenzyl-α-naphtylamin.

Die Darstellung dieses Salzes der obigen Base war mit mancherlei Schwierigkeiten verbunden

Nach einigen misslungenen Versuchen wurde es schliesslich in der Weise erhalten, dass die Base mit absolutem Alkohol übergossen und mit ziemlich viel absolutem Aether aufgenommen wurde (auf 2 gr Base 2 gr absoluter Alkohol und 25 gr absoluter Aether). Nun wurde über diese Lösung ganz vorsichtig trockenes Salzsäuregas streichen lassen, so zwar, dass die ätherische Flüssigkeit zu ganz schwach saurer Reaktion gelangt.

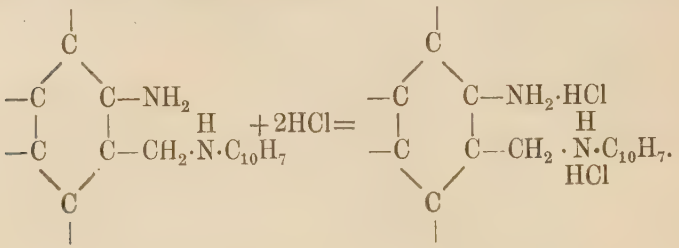
Auf diese Weise scheidet sich das Salz auch zunächst noch amorph ab, wird aber beim Schütteln krystallinisch.

Das Salz wurde nun schnell abgesaugt, und mit einer Mischung von 1 Teil absolutem Alkohol und 10 Teilen absolutem Aether so lange gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagierte. Zum Schluss wurde das Salz im evacuierten Exsiccator getrocknet.

Das so gewonnene Präparat ist leidlich beständig an der Luft, wird aber bei längerem Stehen zunächst dunkel und dann ölig, während sämmtliche auf andere Weise hergestellten Salze sofort zerflossen, sobald sie nur mit Luft in Berührung kamen.

Es stellt weisse körnige Krystalle dar, welche sich in Alkohol sehr leicht lösen, mit Wasser aber sofort dissociieren.

Die Bildung des Salzes geht vor sich, indem sich an die Base 2 mol. Salzsäure anlagern.



Die Chloruntersuchung ergab Folgendes:

Angewandt wurden 0,2125 gr Substanz, welche 0,1922 gr Chlorsilber ergaben.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2$	Gefunden
Cl 22,11	22,35 %

Schwefelsaures o-Amidobenzyl-α-naphtylamin.

Für die Darstellung dieses Salzes erwies sich nach mehreren Versuchen folgendes Verfahren zweckmässig.

Die Base wird mit absolutem Alkohol befeuchtet und in der Kälte so viel verdünnte Schwefelsäure zugegeben, dass die Base vollständig in Lösung geht.

Die so erhaltene Lösung lässt man im evacuierten Exsiccator krystallisieren, wobei sich das Salz in weissen, zu Warzen vereinigten, Nadeln abscheidet. Dieselben werden abgesaugt, mit einer Mischung aus einem Teil absolutem Alkohol und vier Teilen Aether bis zur neutralen Reaktion des Filtrats gewaschen und im evacuierten Exsiccator getrocknet.

Dieses schwefelsaure Salz ist auch leidlich beständig an der Luft, darf jedoch derselben nicht längere Zeit ausgesetzt werden, da es sonst zunächst gelb wird, und dann zerfliesst.

Es löst sich leicht in Alkohol und dissociiert mit Wasser vollständig.

Seine Schwefelsäurebestimmung ergab ein Salz mit zwei Molekülen Schwefelsäure.

Dies ist ein merkwürdiges Verhalten, insofern als ein Molekül Schwefelsäure in der Regel zwei Moleküle einfacher, primärer Basen bindet, aber, da die beiden Schwefelbestimmungen ein übereinstimmendes Resultat ergaben, so ist damit die Richtigkeit erwiesen.

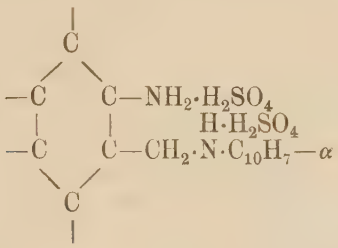
Die Bestimmungen ergaben Folgendes:

1) Angewandte Substanz 0,3150.
   Gefunden $BaSO_4$ 0,3275.

2) Angewandte Substanz 0,2900.
   Gefunden $BaSO_4$ 0,3033.

Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2(H_2SO_4)_2$	Gefunden.
S 14,41	1) 14,25 %.
	2) 14,34 %.

Dem Salz kommt also die Formel:



zu.

o-Amidobenzilidenbenzyl-α-naphtylamin.

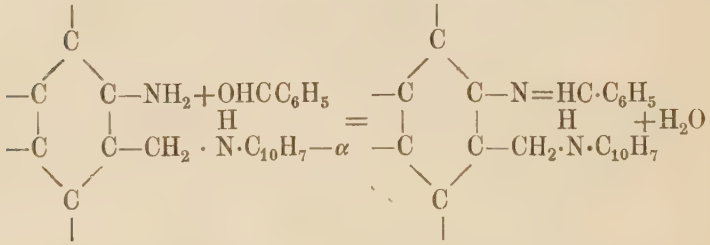
Dieser Körper wurde erhalten, indem die Base mit der berechneten Menge Benzaldehyd in einem kleinen Kölbchen am Wasserbade eine Stunde erwärmt wurde. Dabei entstand zunächst eine klare Lösung, die aber dann zu einer zähen, harzähnlichen Masse erstarrte. Nach genügendem Erwärmen wurde die Masse mit heissem, absolutem Alkohol aufgenommen, wobei ein kleiner harziger Rückstand blieb. Die filtrierte Lösung schied beim Erkalten zunächst eine schmierige, mit einigen Krystallen gemengte Masse aus, die aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, das gewünschte Produkt lieferten. Die erste Mutterlauge wurde noch etwas eingeengt und lieferte dann auch dasselbe Produkt in weissen Krystallen; dieselben wurden mit den ersteren, aus Benzol-

Ligroin erhaltenen, vereinigt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Das so erhaltene Produkt stellt rein weisse Krystallnadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 107° liegt.

Sie sind ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol und in Chloroform, schwer löslich in Aether und unlöslich in Ligroin.

Der Condensationsprozess verläuft nach der Gleichung



Die, nach dem Trocknen des Körpers im evacuierten Exsiccator, ausgeführte Elementaranalyse ergab nachstehendes Resultat:

Angewandt wurde 0,1895 gr Substanz, welche 0,5948 gr Kohlensäure und 0,1023 gr Wasser ergaben.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2$		Gefunden
C	85,71	85,60 %.
H	5,95	5,99 %.

Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren spaltet der Körper Benzaldehyd wieder ab.

o-Amidoxybenzilidenbenzyl-α-naphtylamin.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde das o-Amidobenzyl-α-naphtylamin mit der berechneten Menge Salicylaldehyd in einem Reagensglas auf dem Wasserbade erwärmt. Nach ganz kurzer Zeit gieng die Base in Lösung und schon nach einer halben Stunde war die Reaktion eingetreten. Der Reagiercylinder war innen mit Wasser beschlagen und die Masse vollständig fest geworden. Diese wurde jetzt mit Alkohol aufgenommen und schon in der Hitze krytallisierte das Condensationsprodukt aus.

Dasselbe stellt, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol, schwach gelb gefärbte, glänzende, zarte Krystallnadeln dar, welche nach dem Trocknen wollig aussehen und bei 162° schmelzen.

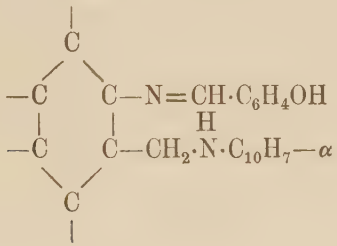
Der Körper ist sehr leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Eisessig und in Benzol und schwer löslich in Alkohol, in Aether und in Ligroin.

Zu seiner Identifizierung wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, welche nachstehendes Resultat ergab:

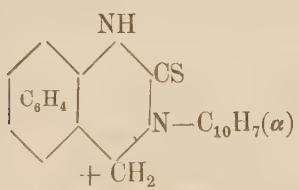
Angewandt wurden 0,2299 gr Substanz, welche 16,5 ccm Stickstoff, bei 17° und 735 mm Barometerstand, lieferten.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2$	Gefunden
N 7,95	8,05 %

Dem Körper kommt folgende Formel zu:



α-Naphtyltetrahydrothiochinazolin



wurde erhalten, indem die Base mit der berechneten Menge Schwefelkohlenstoff und wenig absolutem Alkohol am Rückflusskühler drei bis vier Stunden gekocht wurde. Während des Kochens wurde von oben durch den Kühler verdünntes alkoholisches Kali zugegeben. Dabei fing schon nach ungefähr einer halben Stunde das Reaktionsprodukt an sich in Krystallblättchen abzuscheiden. Dieselben waren zunächst durch das anhaftende xantogensaure Kali gelb gefärbt, wur-

den aber beim nachherigen Waschen mit Wasser rein weiss. Nach 3—4 stündigem Kochen wurde der überschüssige Schwefelkohlenstoff abdestilliert, das Reaktionsprodukt abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nun wurde der Körper wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert.

Zwei vorausgegangene Versuche ergaben den Körper auch, aber nur in sehr geringer Ausbeute.

Der erste wurde, wie der obige, durch 4—5 stündiges Kochen der Base mit der entsprechenden Menge Schwefelkohlenstoff und wenig Alkohol, ohne Zugabe von alkoholischem Kali ausgeführt.

Der zweite in der Weise, dass die Base mit der berechneten Menge Schwefelkohlenstoff und etwas absolutem Alkohol in ein Rohr eingeschlossen und im Wasserbadschiessofen 6 Stunden auf 80—100° erhitzt wurde.

Das reine Produkt stellt schöne, weisse, stark glänzende Blättchen dar, welche bei 255° schmelzen.

In besonders schönen Krystallen wurde der Körper aus Xylol und auch aus Amylalkohol erhalten.

In diesen beiden Lösungsmitteln ist er ziemlich leicht löslich, noch leichter in Chloroform, schwerlöslich ist er in Benzol, etwas leichter in Eisessig, sehr schwer in Alkohol und nahezu unlöslich in Ligroin und in Aether.

Die Elementaranalyse mit Bleichromat, nach dem Trocknen des Körpers im Xylolbade, ergab folgendes Resultat:

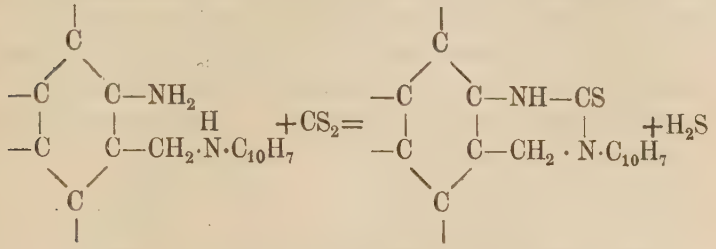
Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs wurden angewandt 0,1866 gr Substanz, welche 0,509 gr Kohlensäure und 0,0832 gr Wasser ergaben.

Zur Stickstoffbestimmung wurden angewandt 0,1876 gr Substanz, welche 16,5 ccm Stickstoff bei 21° und 733 mm Barometerstand lieferten.

Bei der Schwefelbestimmung ergaben 0,1698 gr Substanz 0,1413 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2S$.		Gefunden
C	74,48	74,38 %
H	4,82	4,95 %
N	9,65	9,60 %
S	11,03	11,42 %

Die Bildung des Körpers lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen:



α-Naphtyltetrahydrochinazolin.

Zur Gewinnung dieses Körpers wurde das α-Naphtyltetrahydrothiochinzolin in absolutem Alkohol suspendiert, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt und von oben durch den Kühler, in kleine Stückchen zerschnittenes, vorher gut gereinigtes, Natriummetall zugegeben. Das Natrium muss rasch beigegeben werden, damit eine recht lebhafte Wasserstoffentwicklung stattfindet. Die Reaktion ist beendet, wenn kein Natrium mehr zerlegt wird. Alsdann wird Wasser zugegeben, wobei sich das Reaktionsprodukt ausscheidet. Dasselbe wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, solange das Waschwasser alkalisch reagiert und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Zur Reduktion eines Gramms Thioprodukt waren 15 gr Natrium erforderlich.

Die Abwesenheit von Schwefel in dem neuen Produkt wurde durch Zusammenschmelzen desselben mit Natrium und Probe mit Nitroprussidnatrium nachgewiesen.

Der reine Körper stellt weisse, glänzende Nadeln dar, welche bei 134° schmelzen.

Sie sind sehr leicht in absolutem, schwerer in verdünntem Alkohol löslich, auch in Chloroform sind sie sehr leicht, in Benzol, Aether und Eisessig leicht und in Ligroin schwer löslich.

Nach dem Trocknen des Körpers im Toluolbad ergab die, mit Bleichromat ausgeführte, Verbrennung folgendes Resultat:

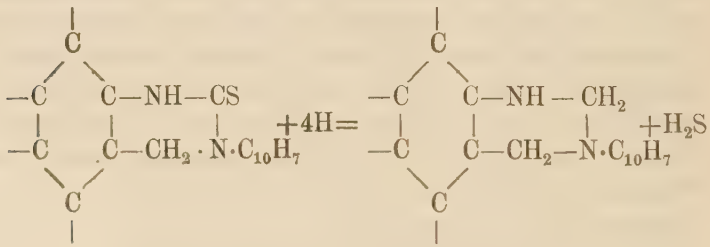
Angewandt wurden für die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs 0,2060 gr Substanz, welche 0,6272 gr CO_2 und 0,1161 gr H_2O lieferten.

Bei der Stickstoffbestimmung ergaben 0,1700 gr Substanz 16,4 ccm N bei 19° und 735 mm Barometerstand

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2$		Gefunden
C	83,07	83,03 %.
H	6,15	6,26 %.
N	10,70	10,71 %.

Der Vorgang bei der Reaktion ist so, dass der entstehende Wasserstoff den Schwefel in Gestalt von Schwefelwasserstoff herausnimmt, welch letzterer durch das entstehende Natriumalkoholat in Schwefelnatrium verwandelt wird.

Der Prozess lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



α-Naphtyltetrahydroketochinazolin.

Wird das Naphtylthiochinazolin mit Quecksilberoxyd im Einschlussrohr erhitzt, so wird es in das Ketoprodukt übergeführt. Um dies zu bewerkstelligen, wurde Quecksilberoxyd frisch gefällt, gut gewaschen und in breiförmigem Zustande mit der Thioverbindung und reichlicher Menge absoluten Alkohols in ein recht weites Rohr eingeschlossen. Dasselbe wurde circa 6 Stunden auf 145° erhitzt. Nachdem das Rohr auf ungefähr 50° abgekühlt war, wurde geöffnet und die Flüssigkeit vorsichtig abfiltriert. Der Rückstand wurde mit einer neuen Portion Alkohol in gleicher Weise behandelt. Die erste Lösung schied beim Erkalten eine reichliche Menge Krystalle des Ketoproduktes aus. Dieselben

wurden abfiltriert und das Filtrat mit dem inzwischen gewonnenen zweiten vereinigt und etwa zur Hälfte eingedampft. Die daraus erhaltenen Krystalle wurden mit den ersten zusammen öfters aus Alkohol umkrystallisiert.

Das reine Ketochinazolin stellt weisse, ins Gelbliche spielende Blättchen dar, welche durch starken Glanz ausgezeichnet sind. Besonders schön wurden dieselben durch ganz langsames Krystallisieren aus Essigäther erhalten.

Sie sind in Alkohol sehr schwer, in Essigäther, Benzol und Chloroform schwer löslich, etwas leichter in Eisessig und unlöslich in Ligroin.

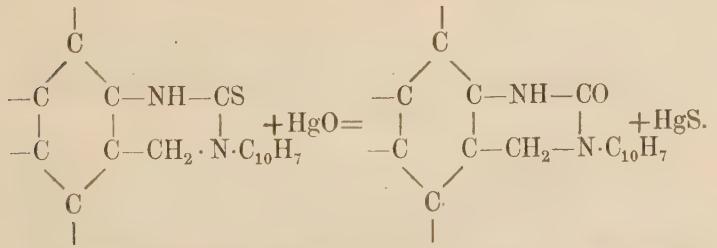
Ihr Schmelzpunkt liegt bei 249°.

Nach dem Trocknen im Toluolbad wurde der Körper mit Bleichromat verbrannt und ergab:

Angewandt wurden 0,1752 gr Substanz, welche 0,5051 gr CO_2 und 0,0833 gr H_2O lieferten.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O$		Gefunden
C	78,83	78,62 %.
H	5,10	5,28 %.

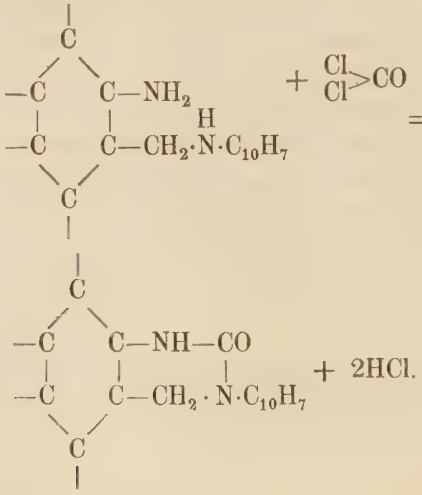
Der chemische Vorgang ist der Art, dass das Quecksilberoxyd seinen Sauerstoff gegen Schwefel austauscht nach der Formel:



Genau derselbe Körper wurde erhalten, indem das o-Amidobenzyl-α-naphtylamin in möglichst wenig Aether gelöst und mit der berechneten Menge Phosgenlösung versetzt wurde. Von dem ausgeschiedenen salzsauren Salz der Base wurde sofort abfiltriert und aus dem Filtrat schied sich nun das Reaktionsprodukt in weissen Krystallen aus. Dieselben wurden nach dem Abfiltrieren zuerst aus Alkohol, dann aus Eisessig umkrystallisiert.

Sie zeigten genau dasselbe Aussehen, wie die vorher beschriebenen, ihr Schmelzpunkt stimmte mit dem dieser genau überein und ihre Löslichkeitsverhältnisse waren die gleichen.

Der chemische Vorgang ist hier so, dass die beiden Chlor des Phosgens mit einem Wasserstoff der Amidogruppe und demjenigen der Imidgruppe austreten, während sich das CO anlagert. Die Formel ist folgende:



Jodwasserstoffsaures Methyl-α-Naphtyltetrahydrothiochinazolin.

2 gr α-Naphtylthiochinazolin wurden mit 5 gr Jodmethyl und einer reichlichen Menge Methylalkohol in ein möglichst geräumiges Rohr eingeschlossen und im Wasserbadschiessofen 8 Stunden lang auf 80—100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt des Rohres filtriert und das Filtrat in den Exsiccator gesetzt, wo es alsbald anfing, reichliche Mengen des gewünschten Salzes abzuscheiden. Dieses wurde abgesaugt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert.

Das reine Produkt stellt, schwach ins Gelbliche spielende, ziemlich derbe, wenig glänzende, kurze Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 212° liegt, nachdem die Substanz

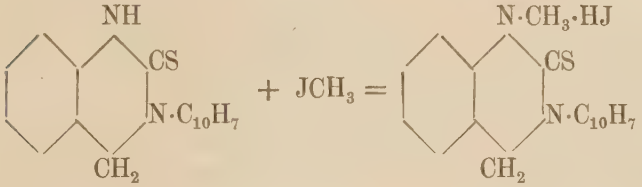
bei 207° angefangen hatte sich zu schwärzen und Jod abzugeben.

Dieselben sind in absolutem Alkohol ziemlich schwer, noch schwerer aber in verdünntem Alkohol und fast allen anderen Lösungsmitteln, löslich. Am leichtesten werden sie von Methylalkohol aufgenommen.

Der im Toluolbad getrocknete Körper ergab bei der Jodbestimmung aus 0,2975 gr Substanz 0,1614 gr Jodsilber.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_2SJ$	Gefunden
J 29,39	29,31 %.

Der Vorgang ist so, dass sich das Jodmethyl anlagert nach der Gleichung:



Dieser Körper lieferte, indem er in Alkohol aufgelöst und mit Ammoniak versetzt wurde

Methyl-α-naphtyltetrahydrothiochinazolin

in weissen Nadeln, welche sternförmig zusammengruppiert waren.

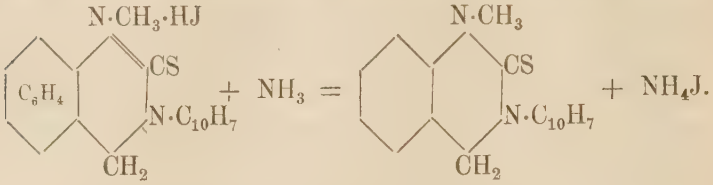
Sie werden viel leichter als das Salz von Alkohol aufgenommen und sind in Methylalkohol ziemlich leicht, in den meisten anderen Lösungsmitteln schwer löslich.

Die nach dem Trocknen des Körpers im Exsiccator mit Bleichromat ausgeführte Verbrennung ergab:

0,1836 gr Substanz lieferten 0,5041 gr CO_2 und 0,0887 gr H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2S$	Gefunden
C 75,00	74,88 %.
H 5,26	5,37 %.

Der chemische Vorgang wird erläutert durch die Gleichung:



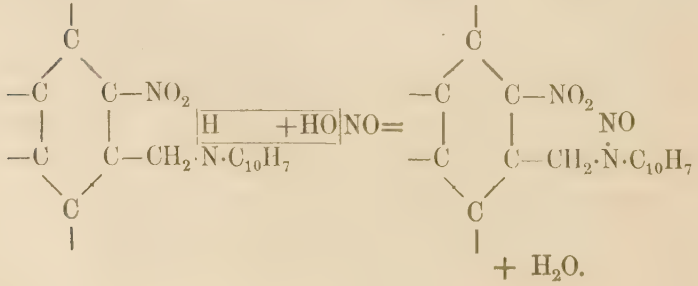
o-Nitrobenzyl-α-naphtylnitrosamin.

Nach längerem erfolglosen Bemühen diesen Körper zu erhalten, gelang seine Darstellung schliesslich in der Art, dass das salzsaure Nitrobenzyl-α-naphtylamin in soviel Eisessig gelöst wurde, dass es beim Abkühlen auf 0° in Lösung blieb. Nun wurde bei dieser Temperatur tropfenweise eine verdünnte Lösung von Natriumnitrit, unter gutem Umschütteln zugegeben, worauf sich das Nitrosamin beim Verdünnen mit Wasser abschied. Die Flüssigkeit wurde jetzt wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der Aether getrocknet und abdunsten lassen. Neben einer ziemlichen Menge öligen Produktes wurden so wohlausgebildete Krystalle des Nitrosamins erhalten. Diese wurden von dem Oel so gut als-möglich getrennt und zuerst aus Benzol mit Ligroin und schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert.

Der reine Körper stellt rötlichgelbe Krystallblättchen von schwachem Glanz dar, deren Schmelzpunkt bei 108° liegt.

Sie sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Eisessig, unlöslich in Ligroin.

Der chemische Vorgang ist folgender:



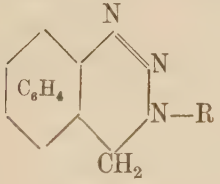
Nach dem Trocknen im Vacuum ergaben bei der mit Bleichromat ausgeführten Verbrennung:

0,1784 gr des Körpers 0,4335 gr CO_2 und 0,0712 gr H_2O und bei der Stickstoffbestimmung 0,1992 gr des Körpers 24,8 ccm N bei 19° und 735 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3O_3$		Gefunden
C	66,44	66,26 %.
H	4,23	4,43 %.
N	13,66	13,83 %.

β-Phen-α-naphtyltriazin.

Nach O. Widmann werden Körper von der Struktur:



als β-Phentriazine bezeichnet.

Die Versuche nun aus dem o-Amidobenzyl-α-naphtylamin das entsprechende Triazin der Naphtalinreihe zu erhalten, blieben sämtlich erfolglos und wurde in allen Fällen nur ein öliges oder harziges Produkt erzielt, welches sich absolut nicht reinigen liess.

Ausgeführt wurden folgende Versuche:

Zunächst in fast neutraler d. h. in ganz schwach saurer Lösung. Hierzu wurde das salzsaure Salz der Amidobase in wenig Alkohol gelöst, ein Tropfen Salzsäure und soviel Wasser zugegeben, dass die Lösung sich nicht trübte. Dann wurde bei 0° die berechnete Menge Natriumnitrit zugesetzt und schnell mit Aether extrahiert. Die ätherische Lösung lieferte nach dem Trocknen und Abdunsten des Aethers ein braunes schmieriges Produkt.

Ein zweiter Versuch wurde ganz analog ausgeführt, nur wurde etwas mehr Salzsäure zugegeben. Das Resultat war genau dasselbe.

Der dritte Versuch wurde in der Art angestellt, dass

das Salz in Eisessig gelöst und die Lösung mit Wasser so lange verdünnt wurde, als keine Trübung eintrat. Bei der Zugabe von Nitrit trat sofort Rothfärbung ein und das Reaktionsprodukt unterschied sich von den beiden ersten nur dadurch, dass es nicht braun, sondern rot gefärbt war.

Eine vierte Probe des Salzes wurde in Alkohol gelöst und zu dieser Lösung, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, die berechnete Menge Amylnitrit tropfenweise bei 0^0 zugegeben. Dabei färbte sich die Flüssigkeit sofort rot, wurde aber sehr bald dunkler und schliesslich ganz braun. Das erhaltene Produkt war ein braunes harziges Oel.

Auch in eisessigsaurer mit Alkohol verdünnter Lösung wurde ein fünfter Versuch ausgeführt, gleichfalls mit Amylnitrit. Hierbei färbte sich die Flüssigkeit zunächst violett, die Farbe ging aber dann durch rot in braun über und es resultierte das gleiche Produkt wie vorher.

Ebenso erfolglos war ein nach der, von M. Busch [1]) gegebenen, Vorschrift ausgeführter Versuch mittelst verdünnter Salzsäure und nachherigem Zusatz von Baryumcarbonat.

---

1) M. Busch Ber. 25. Heft III.

Ueber

o-Nitrobenzyl-β-naphtylamin.

o-Nitrobenzyl-β-naphtylamin.

Analog der α-Verbindung wurde dieser Körper erhalten, indem 40 gr o-Nitrobenzylchlorid mit 2 mol. = 66,5 gr β-Naphtylamin in möglichst concentrierter alkoholischer Lösung 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht wurden. Schon nach kurzer Zeit begann die Reaktion einzutreten, indem sich neben salzsaurem β-naphtylamin Krystalle des neuen Produktes ausschieden. Nach der angegebenen Zeit wurde die ganze Masse mit etwa einem Liter lauwarmen Wassers ausgeschüttelt, abfiltriert, mit Wasser und dann noch mit heissem Alkohol gut gewaschen, und der Rückstand mehrmals aus gleichen Theilen absolutem Alkohol und Eisessig umkrystallisiert.

Die Ausbeute betrug 52 gr.

Das reine Nitroprodukt stellt glänzende, rote Krystallblättchen dar, deren Schmelzpunkt bei 162° liegt.

Diese sind leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Eisessig und in Benzol und sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroin.

Die im Toluolbad getrocknete Substanz lieferte bei der Verbrennung folgende Daten:

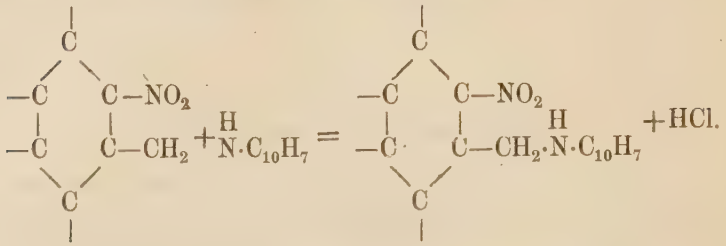
0,1897 gr Substanz ergaben 0,5103 gr CO_2 und 0,0892 gr H_2O.

Stickstoffbestimmung: 0,2270 gr Substanz gaben 20,5 ccm N bei 18° und 739 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2$		Gefunden
C	73,38	73,32 %.
H	5,03	5,22 %.
N	10,07	10,13 %.

Der chemische Vorgang ist so, dass sich unter Austritt von Salzsäure das o-Nitrobenzylchlorid mit dem β-Naphtyl-

amin condensiert. Die Salzsäure vereinigt sich mit dem 2ten Molekül Naphtylamin zu salzaurem Salz.



Salzsaures o-Nitrobenzyl-β-naphtylamin.

Dieses Salz wurde dargestellt, indem die Nitrobase mit Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, und heisse Salzsäure zugegeben wurde. Die Base ging in Lösung, während die rote Flüssigkeit hellgelb wurde. Beim Erkalten krystallisierte das Salz in weissen Nadeln, welche aus angesäuertem absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden. Das Ansäuern des Alkohols geschah deshalb, weil bei Abwesenheit von Säure das Salz teilweise zersetzt und gelb gefärbt wurde.

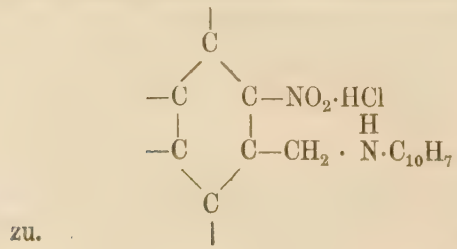
Das reine Salz stellt weisse, wenig glänzende Krystallnadeln dar, welche in Alkohol und Eisessig löslich sind, aber mit Wasser dissociieren.

Zur Bestimmung des Chlorgehalts wurde das Salz mit einer Mischung aus einem Teil Alkohol und 4 Teilen Aether gut gewaschen und im Vacuum getrocknet. Das Resultat der Bestimmung war folgendes:

0,3520 gr Substanz ergaben 0,1550 gr Chlorsilber.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2HCl$.	Gefunden
Cl 11,28	10,88 %

Dem Salz kommt also die Formel:



zu.

o-Amidobenzyl-β-naphtylamin.

Zur Reduktion des o-Nitrobenzyl-β-naphtylamins, d. h. zur Ueberführung der Nitro- in die Amidogruppe, wurde obiges Salz in soviel Eisessig gelöst, dass sich beim Abkühlen auf 10° nichts ausschied. Nun wurde, nach Zugabe von etwas Alkohol, ganz langsam in kleinen Portionen die dreifache Menge Zinkstaub, unter gutem Umschütteln, eingetragen, bei welcher Operation die Temperatur auf 10 bis 12° erhalten wurde. Nach beendigter Zugabe des Zinkstaubs wurde die Reaktionsmasse, zur Vollendung der Reduktion, noch ungefähr eine Stunde bei Seite gesetzt, um alsdann abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen zu werden. Das Ende der Reduktion ist eingetreten, wenn eine, nach längerem Stehen zugegebene, Portion Zinkstaub keine Temperaturerhöhung mehr zur Folge hat. Das Filtrat vom Zinkstaub wurde jetzt langsam mit Wasser verdünnt, wodurch die Amidobase in schwach rotgefärbten Krystallen ausfiel. Dieselbe wurde abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert.

Die reine Base stellt fast weisse, glänzende Krystallblättchen dar, welche bei 99° schmelzen.

Sie sind ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Aether, sehr leicht in Benzol, in Eisessig und in Chloroform und schwer löslich in Ligroin.

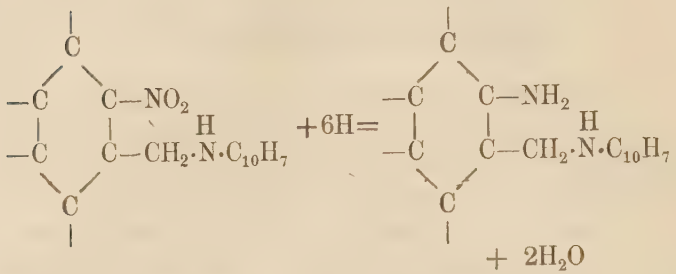
Die alkoholische und ätherische sowie die Lösung in Ligroin zeigen starke blaurote Fluorescenz.

Nach genügendem Trocknen der Krystalle im Vacuum ergab die Verbrennung des Körpers folgende Daten:

0,1916 gr Substanz ergaben 0,5814 gr CO_2 und 0,1130 gr H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2$		Gefunden
C	82,26	82,23 %.
H	6,45	6,55 %.

Der chemische Vorgang ist folgender:



Ausbeute aus 25 gr Nitrosalz
17 gr Amidobase.

o-Amidobenzilidenbenzyl-β-naphtylamin.

2 gr der Amidobenzylnaphtylaminbase wurden mit der berechneten Menge Benzaldehyd in einem kleinen Kölbchen am Wasserbade eine Stunde erwärmt. Es trat klare Lösung ein und diese wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten schieden sich zunächst keine Krystalle, sondern nur eine harzige Masse ab. Von dieser wurde abfiltriert und der Kolben mit dem Filtrat nun in den Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkali gebracht und evacuiert. Bei dem langsamen Verdunsten des Alkohols schied sich nun das Condensationsprodukt in schönen, glänzenden Säulchen aus, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Der reine Körper bildet schöne, glänzende, wasserhelle, derbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 122° liegt.

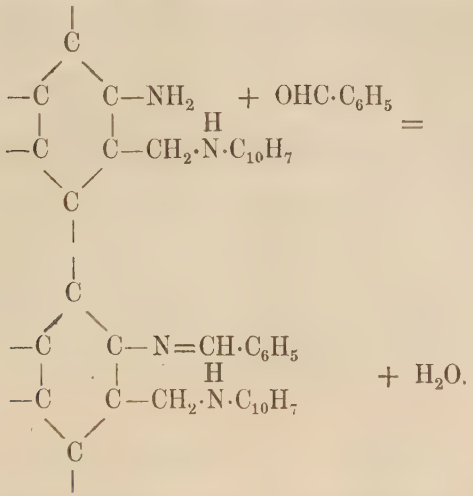
Dieselben sind in Alkohol und in Aether schwer löslich, etwas leichter in Chloroform, leicht in Benzol, sehr schwer in Eisessig und unlöslich in Ligroin.

Der Körper wurde im Toluolbad getrocknet und seine Stickstoffbestimmung ergab dann:

Angewandte Substanz: 0,2183 gr.
Stickstoff 16,5 ccm bei 16° und 734 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2$	Gefunden
N 8,33	8,55 %

Die Condensation geht unter Wasserabspaltung vor sich:



Wird der Körper mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so spaltet er Benzaldehyd ab.

o-Amidooxybenzilidenbenzyl-β-naphtylamin.

Analog der Condensation mit Benzaldehyd wurden 2 gr der β-Amidobase mit der berechneten Menge Salicylaldehyd in einem kleinen Kölbchen auf dem Wasserbade circa eine halbe Stunde erhitzt. Der Eintritt der Reaktion wurde kenntlich an dem Beschlag des Kölbchens mit Wasser und der Auflösung der Base. Sehr bald darnach fing die Masse an zähe zu werden und wurde nun mit absolutem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten krystallisierte die Condensation aus.

Sie wurde wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und stellt schöne gelbe, glänzende, derbe Blättchen dar, deren Schmelzpunkt bei 117° liegt.

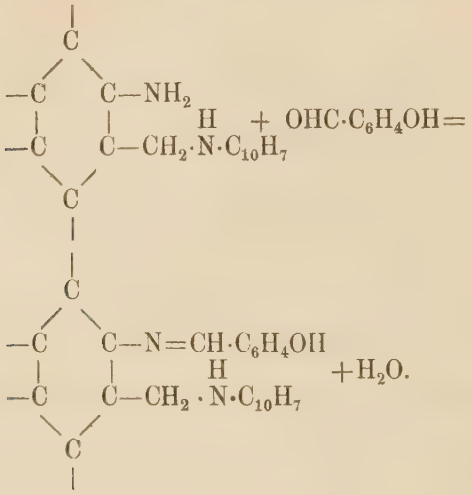
Der Körper ist leicht löslich in Chloroform und in Benzol, etwas schwerer in Alkohol und in Eisessig, ziemlich schwer in Aether und sehr schwer in Ligroin.

Er verhält sich wie das Condensationsprodukt mit Benzaldehyd, indem er beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Salicylaldehyd abspaltet.

0,1842 gr des, im Toluolbad getrockneten, Körpers ergaben bei der Verbrennung 0,5537 gr CO_2 und 0,0971 gr H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O$		Gefunden
C	81,81	82,11 %
H	5,96	5,96 %

Der Condensationsprozess verläuft auch durch Wasserabspaltung:



β-Naphtyltetrahydrothiochinazolin.

3 gr des Amidobenzyl-β-naphtylamins wurden mit der berechneten Menge Schwefelkohlenstoff und wenig Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ungefähr 4 Stunden gekocht, unter gleichzeitiger Zugabe von verdünntem alkoholischen Kali. Nach etwa einer Stunde begann das Reaktionsprodukt sich auszuscheiden. Nach der angegebenen Zeit wurde der überschüssige Schwefelkohlenstoff abdestilliert, die Krystalle abgesaugt und zunächst mit wenig Alkohol, dann mit viel Wasser gewaschen. Es resultierten weisse Krystallblättchen, welche aus Eisessig umkrystallisiert wurden.

Die so erhaltenen Krystalle sind wasserhelle, ziemlich derbe Blättchen von diamantähnlichem Glanze.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 280°.

Der Körper ist am leichtesten in Eisessig, aber auch in diesem ziemlich schwer löslich. Etwas schwerer löst er sich in Amylalkohol, sehr schwer in Alkohol, Benzol und Chloroform. Von Aether und Ligroin wird er nicht aufgenommen.

Wird der Körper mit salpetriger Säure behandelt, so wird er durch dieselbe nicht verändert.

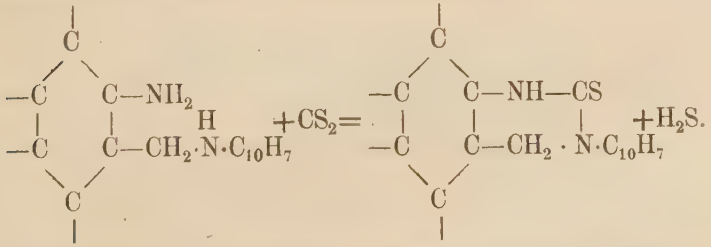
Nach dem Trocknen im Xylolbad ergaben bei der mit Bleichromat ausgeführten Verbrennung 0,1780 gr des Körpers 0,4838 gr CO_2 und 0,0798 gr H_2O.

Stickstoffbestimmung: 0,2161 gr Substanz lieferten 18,8 ccm N bei 16° und 734 mm Barometerstand.

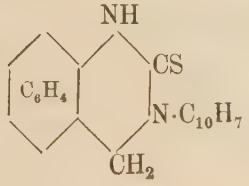
Schwefelbestimmung: 0,1762 gr Substanz gaben 0,1453 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2S$		Gefunden
C	74,48	74,13 %.
H	4,82	4,98 %.
N	9,65	9,83 %.
S	11,03	11,29 %.

Der Condensationsprozess geschieht, indem sich ein Wasserstoff der Amidogruppe und der eine Aminwasserstoff mit dem Schwefel des Schwefelkohlenstoffs als Schwefelwasserstoff abspalten unter Ringschliessung:



Die Formel kann auch übersichtlicher geschrieben werden:



β-Naphtyltetrahydroketochinazolin.

Löst man das Amidobenzyl-β-naphtylamin in möglichst wenig Aether und giebt dann eine Auflösung von Phosgen zu, so scheidet sich zunächst salzsaures Amidobenzyl-β-naphtylamin ab, von welchem sogleich abfiltriert wird. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Stehen das Ketoprodukt in rein weissen Krystallen ab. Dieselben wurden abfiltriert und aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert.

Das reine Produkt bildet feine, glänzende, weisse Nadeln, welche nach dem Trocknen wollartig zusammenhängen.

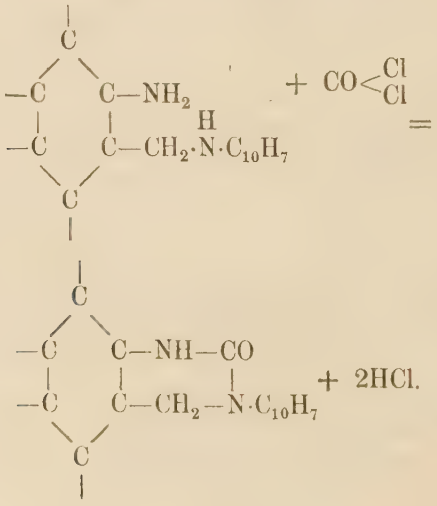
Ihr Schmelzpunkt liegt bei 245°.

Nach dem Trocknen im Xylolbad wurden sie mit Bleichromat verbrannt und ergaben als Resultat:

0,1864 gr Substanz lieferten 0,5371 gr CO_2 und 0,0895 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O$		Gefunden
C	78,83	78,58 %.
H	5,10	5,34 %.

Der chemische Vorgang ist so, dass je ein H der primären und der secundären Amidogruppe austritt, während die COgruppe unter Ringschliessung in das Molekül eintritt.

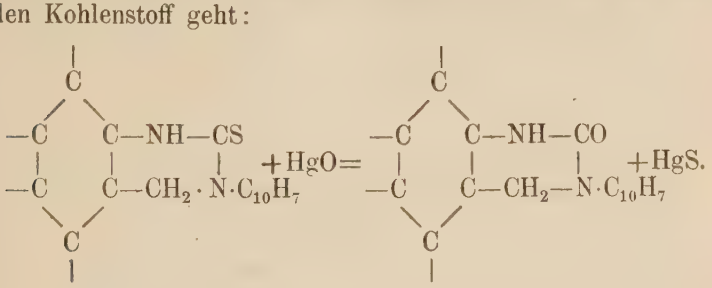


Der Körper ist sehr schwer löslich in Alkohol und in Aether, etwas leichter in Eisessig. Von Benzol und Chloroform wird er leicht aufgenommen, während er in Ligroin unlöslich ist.

Derselbe Körper konnte auch in der Weise erhalten werden, dass das β-naphtylthiochinazolin mit Quecksilberoxyd und Alkohol im Einschlussrohr circa 4 Stunden auf 150° erhitzt wurde. Nach dem Erkalten auf 50° wurde von dem schwarzen Quecksilbersulfid abfiltriert und beim Stehen des Filtrats krystallisierte das Ketoprodukt aus.

Dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte dieser Körper sich in seinem ganzen Verhalten identisch mit dem oben beschriebenen.

Hier ist der Vorgang derart, dass der Schwefel mit dem Quecksilber als Sulfid austritt, während der Sauerstoff an den Kohlenstoff geht:



β-Naphtyltetrahydrochinazolin.

2 gr β-naphtyltetrahydrothiochinazolin wurden in Alkohol suspendiert und am Rückflusskühler Natrium in kleinen Stückchen zugegeben, bis das Natrium nicht mehr zersetzt wurde. Nun wurde Wasser zugegeben und das entschwefelte Produkt schied sich ab. Dies wurde abgesaugt und bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen, um alsdann aus verdünntem, etwa 70 %igem Alkohol umkrystallisiert zu werden.

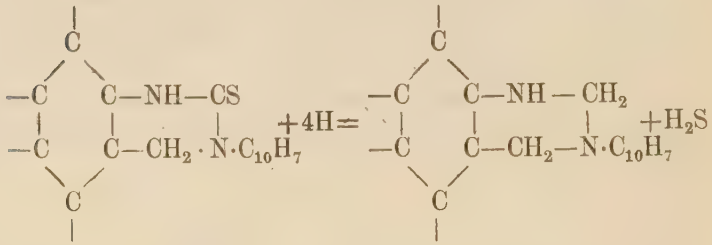
Der Körper stellt rein schwach gelb gefärbte, wenig glänzende Blättchen dar, deren Schmelzpunkt bei 135 bis 139° liegt.

Dieselben sind leicht löslich in absolutem Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform. Etwas schwerer lösen sie sich in verdünntem Alkohol.

Nach dem Trocknen im Toluolbad wurden 0,1091 gr des Körpers mit Bleichromat verbrannt und ergaben 0,3322 gr CO_2 und 0,0616 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{15}N_2$	Gefunden
C 83,07	83,04 %.
H 6,15	6,28 %.

Der chemische Vorgang ist folgender:



Jodwasserstoffsaures Methyl-β-naphtyltetrahydrothiochinazolin.

2 gr β-naphtyltetrahydrothiochinazolin wurden mit 5 gr Jodmethyl und ungefähr 100 gr Methylalkohol in ein recht weites Einschlussrohr eingeschlossen und 8 Stunden auf 80 bis 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 50° wurde der Inhalt des Rohrs filtriert und lieferte beim Stehen weisse Krystalle, welche aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren stellt der Körper feine, weisse Nadeln dar, die sternförmig zusammengruppiert sind.

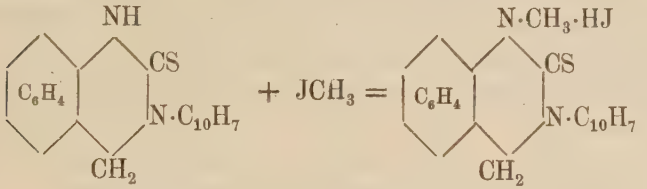
Ihr Schmelzpunkt liegt bei 249°, während bei 244° Braunfärbung und Jodabgabe eingetreten war.

Der Körper löst sich ziemlich leicht in Methylalkohol, etwas schwerer in Alkohol und in Eisessig, schwer in Chloroform und wird von Benzol, Ligroin und Gasolin gar nicht aufgenommen.

Das im Toluolbad getrocknete Salz ergab bei der Jodbestimmung aus 0,2741 gr 0,1509 gr Jodsilber.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_2SJ$		Gefunden
J	29,39	29,75 %

Die Gleichung, nach der der Prozess vor sich geht, ist folgende:



Methyl-β-naphtyltetrahydrothiochinazolin.

Das soeben beschriebene jodwasserstoffsaure Salz wurde in Alkohol gelöst und mit Ammoniak versetzt. Darauf wurde Wasser zugesetzt und die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether ausgeschüttelt oder auch direkt abgesaugt, weil sie, wenn nicht sehr fein verteilt, vom Aether nicht aufgenommen wurden. Nach dem Verdunsten des Aethers wurden die erhaltenen Krystalle mit den abgesaugten und gewaschenen vereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert.

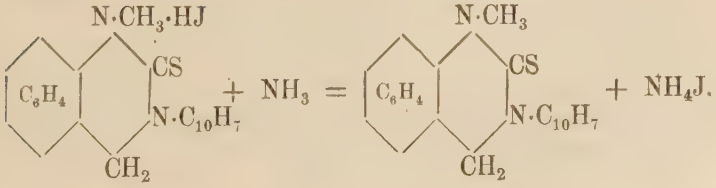
Die reine Verbindung bildet weisse, körnige, ziemlich derbe, kleine Krystalle, welche bei 135—140° schmelzen.

Diese sind ziemlich leicht löslich in Eisessig und in Methylalkohol, schwerlöslich in Alkohol, Aether und Benzol und unlöslich in Ligroin und in Gasolin.

Nach dem Trocknen im Vacuum lieferten 0,1941 gr Substanz 0,5352 CO_2 und 0,0957 gr H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2S$		Gefunden
C	75,00	75,19 %
H	5,26	5,48 %

Formel:



Condensation des o-Amidobenzyl-β-naphtylamins mit Formaldehyd.

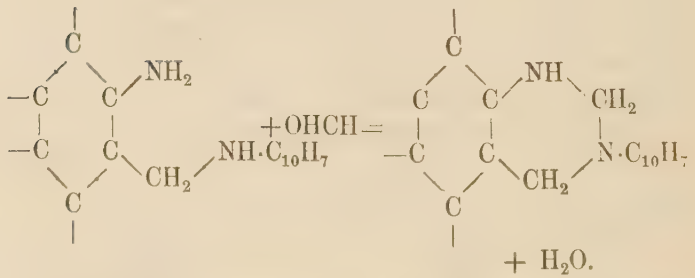
Die Condensation wurde in der Art vorgenommen, dass die Amidobase in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge einer Formaldehydlösung versetzt wurde. Nach Ablauf einer halben Stunde krystallisierte das Condensationsprodukt aus und wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Es stellt in reinem Zustande schwach rötliche, glänzende Blättchen dar, welche bei 155—158° schmelzen.

Der Körper wird von absolutem Alkohol und Chloroform sehr leicht, etwas schwerer von verdünntem Alkohol, Eisessig und Benzol und sehr schwer von Ligroin aufgenommen.

Nach dem Trocknen im Toluolbad ergaben bei der Verbrennung 0,1554 gr Substanz 0,4742 gr CO_2 und 0,0875 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2$		Gefunden
C	83,07	83,22 %
H	6,15	6,25 %



Der Körper wäre mithin β-naphtyltetrahydrochinazolin, unterscheidet sich aber von diesem durch den Schmelzpunkt.

Er verhält sich ganz anders als die Condensationsprodukte des Amidobenzylnaphtylamins mit aromatischen Aldehyden, da er beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure keinen Formaldehyd abspaltet.

o-Nitrobenzyl-β-naphtylnitrosamin.

Behufs Darstellung dieses Körpers wurde das salzsaure o-Nitrobenzyl-β-naphtylamin in soviel Eisessig gelöst, dass es beim Abkühlen auf 10° in Lösung blieb. Nun wurde die berechnete Menge Natriumnitrit in verdünnter Lösung, allmählich unter tüchtigem Bewegen der Flüssigkeit zugesetzt. Gab man nun Wasser zu, so schied sich das Nitrosamin anfangs ölig aus, wurde aber bald krystallinisch. Nach einigem Stehen wurde es abfiltriert, gewaschen und aus Alkohol öfters umkrystallisiert.

In reinem Zustande bildet dasselbe ziemlich derbe, dunkelgelbe Krystallblättchen, welche wenig Glanz besitzen und bei 102° schmelzen.

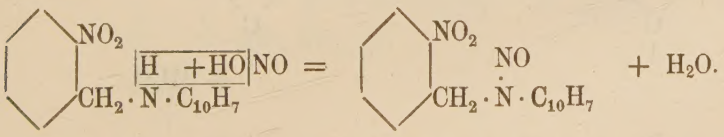
Sie sind leicht löslich in Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, schwer in Aether, in ganz geringer Menge löslich in Ligroin und sehr leicht in Chloroform.

Nach dem Trocknen im Vacuum ergaben bei der Verbrennung 0,2151 gr des Körpers 0,5231 gr CO_2 und 0,0833 gr H_2O.

Stickstoffbestimmung: 0,1807 gr Substanz lieferten 21,7 ccm N bei 15° und 737 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3O_3$		Gefunden
C	66,44	66,32 %.
H	4,23	4,30 %.
N	13,66	13,63 %.

Formel:



Benzyl-β-naphtylhydrazin.

5 gr des oben beschriebenen Nitrosamins wurden sehr fein zerrieben und allmählich in eine Mischung aus 30 gr Alkohol und 20 gr Zinkstaub, unter gleichzeitiger, langsamer

Zugabe von 20 gr Eisessig, eingetragen, bei einer Temperatur von nicht über 10°. Alsdann wurde vom Zinkstaub und gebildeten Zinksalz abgesaugt, mit sehr wenig Alkohol gewaschen, zum Filtrat unter Kühlung Natronlauge im Ueberschuss zugegeben und dann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers wurden die erhaltenen Krystalle aus Benzol mit Gasolin umkrystallisiert.

Das Hydrazin stellt rein weisse, zu Wärzchen vereinigte feine Nadeln, vom Schmelzpunkt 76° dar.

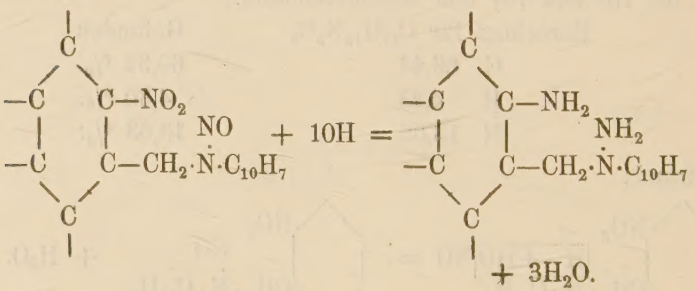
Dieselben sind leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und unlöslich in Ligroin und in Gasolin.

Bei der Verbrennung der im Vacuum getrockneten Substanz ergaben 0,1625 gr 0,4624 gr CO_2 und 0,0956 gr H_2O.

Stickstoffbestimmung: 0,1863 gr Substanz lieferten 26,8 ccm N bei 14° und 726 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{17}H_{17}N_3$		Gefunden
C	77,56	77,60 %.
H	6,46	6,53 %.
N	15,96	16,24 %.

Der chemische Vorgang wird durch folgende Formel erläutert:



Condensation des Hydrazins mit Salicylaldehyd.

1 gr des Hydrazins wurde mit der berechneten Menge Salicylaldehyd auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt. Dabei trat zunächst Lösung ein, dann entstand eine feste, zähe Masse, welche mit absolutem Alkohol aufgenom-

men, beim Erkalten das Condensationsprodukt lieferte. Dies wurde wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

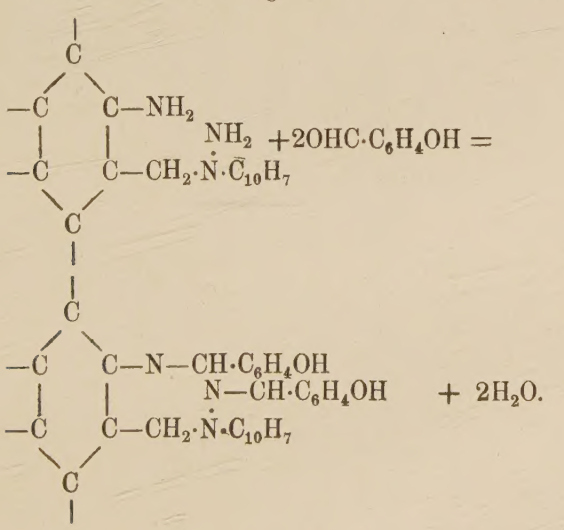
Der reine Körper stellt sehr feine gelbe, glänzende, nach dem Trocknen wollig zusammenhängende Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 176° liegt.

Dieselben sind in Alkohol und in Ligroin schwer löslich, werden aber von Eisessig, Benzol und Chloroform leicht aufgenommen.

Bei der nach dem Trocknen des Körpers ausgeführten Verbrennung ergaben 0,1697 gr Substanz 0,4883 gr CO_2 und 0,0863 gr H_2O.

Berechnet für $C_{31}H_{25}N_3O_2$		Gefunden
C	78,98	78,47 %.
H	5,30	5,64 %.

Mithin sind zwei Moleküle Salicylaldehyd in Reaktion getreten und die Formel ist folgende:



Zum Schlusse meiner Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für das meinen Studien geschenkte Interesse meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Nicht minder danke ich Herrn Privatdozenten Dr. M. Busch für seine Anregung und liebenswürdige Unterstützung bei meiner Arbeit.